

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-249618

(43)Date of publication of application : 26.09.1995

(51)Int.Cl.

H01L 21/31  
H01L 21/318

(21)Application number : 06-042182

(71)Applicant : FUJITSU LTD  
FUJITSU VLSI LTD

(22)Date of filing : 14.03.1994

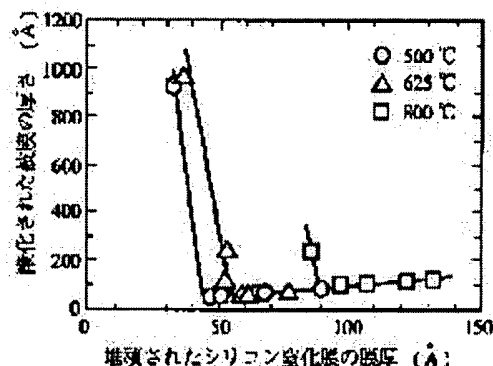
(72)Inventor : KURAMAE MASAKI

## (54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a forming method of a silicon nitride film wherein the improvement of oxidation resistance and high speed of film formation are compatible with each other.

**CONSTITUTION:** A silicon nitride film is formed by a thermal CVD method using silane and ammonia as material gas, at a temperature lower than or equal to 630°C and a pressure higher than or equal to 10Torr. In this case, higher order silane such as disilane and trisilane may be used instead of silane as the material gas, and hydrazine or derivative of hydrazine such as monomethylhydrazine and trimethylhydrazine may be used instead of ammonia as the material gas.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of a semiconductor device of having the process which forms a silicon nitride by the chemical-vapor-deposition method. In the production process of a semiconductor device in recent years, the importance of a silicon nitride increases and the high performance-ization is demanded.

[0002]

[Description of the Prior Art] In DRAM, since the bilayer film which oxidized the front face of a heat CVD silicon nitride thinly is used as a capacitor insulator layer, the property (oxidation resistance) in which even capacitor substrate electrodes, such as polish recon, do not let oxidation kinds, such as oxygen, pass is needed for the silicon nitride.

[0003] In order to form membranes by batch type membrane formation equipment and to maintain the uniform thickness distribution between batches and in a batch, a hydrogen chloride-ized silane and ammonia are used for the conventional silicon nitride as material gas, and it is forming membranes with pressure 0.8Torr extent. However, in order to raise oxidation resistance, when membrane formation temperature was reduced, while the membrane formation rate fell, the amount in which the ammonium chloride which is a by-product adheres to a membrane formation equipment wall etc. increased, the count of cleaning of membrane formation equipment increased, when extreme, the ammonium chloride closed piping, the pump down arose, and aggravation of a throughput was caused.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, it could be incompatible in oxidation-resistant improvement and a high membrane formation rate, and the problem that improvement in a throughput could not be aimed at had arisen. This invention aims at offering the method of forming a silicon nitride compatible in oxidation-resistant improvement and a high membrane formation rate in view of the above point.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In the manufacture approach of the semiconductor device concerning this invention, a silane and ammonia were used for material gas and the process which forms 630 degrees C or less for membrane formation temperature, and forms a silicon nitride for a membrane formation pressure with a heat CVD method by 10 or more Torrs was adopted.

[0006] In this case, it replaces with the silane of material gas, and a high order silane can be used, it can replace with the ammonia of material gas, and a hydrazine or its derivative can be used.

[0007]

[Function] In this invention, the silicon nitride which has high oxidation resistance can be obtained by using a silane and ammonia for material gas, forming 630 degrees C or less for membrane formation temperature, and forming a silicon nitride for a membrane formation pressure with a heat CVD method by 10 or more Torrs as mentioned above, without causing the increment in a by-product, and the fall of membrane formation temperature.

[0008] In this case, even if it replaces with the silane of material gas, it replaces with the ammonia of material gas using a high order silane and it uses a hydrazine or its derivative, the almost same effectiveness is done so.

[0009]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained. Drawing 1 is the explanatory view of the membrane formation equipment for enforcing the manufacture approach of the semiconductor device of this invention. this drawing -- setting -- 1 -- for a gas shower and 4, as for a heater and 6, susceptor and 5 are [ a bell jar and 2 / gas installation tubing and 3 / a wafer and 7 ] exhaust pipes.

[0010] The membrane formation equipment for enforcing the manufacture approach of the semiconductor device of this invention emits reactant gas to the inside of the bell jar 1 which has the gas installation tubing 2 and an exhaust pipe 7 with the gas shower 3 which consists of graphite which supported the heater 5 which consists of graphite which covered SiC, can lay a wafer 6 now on it, and covered SiC with susceptor 4 on this wafer 6. As this membrane formation equipment, a single-wafer-processing low pressure CVD system can be used.

[0011] The heat CVD silicon nitride was deposited on the silicon substrate using this membrane formation equipment in the membrane formation temperature of 500 degrees C, and membrane formation pressure 100Torr. The membrane formation rate when setting material gas to silane 5sccm and ammonia 300sccm is about 30A, and is the same value as the case where it is based on the membrane formation approach using conventional batch type membrane formation equipment.

[0012] Although carrier gas is not used in this example, nitrogen, hydrogen, or an argon can be used as carrier gas. Moreover, in this example, although a silane and ammonia were used as material gas, it can replace with a silane, can replace with high order silanes, such as a disilane and trishiran, and ammonia, and the derivative of hydrazines, such as a hydrazine or monomethylhydrazine, and dimethylhydrazine, can also be used.

[0013] The effectiveness as the case where a silane is used that it is almost the same when it replaces with a silane and high order silanes, such as a disilane and trishiran, are used is produced, and when it replaces with ammonia and the derivative of hydrazines, such as a hydrazine or monomethylhydrazine, and dimethylhydrazine, is used, the almost same effectiveness as the case where ammonia is used is produced.

[0014] Drawing 2 is the related explanatory view of substrate temperature and a membrane formation rate. Even if it is 630 degrees C or less, the conditions of the substrate temperature for acquiring the required oxidation resistance mentioned later, although a membrane formation rate decreases gradually, and a membrane formation rate will decrease a little steeply if it falls from about 600 degrees C as it falls from the substrate temperature of about 800 degrees C according to this drawing show maintaining practicality, although based also on an applicable field.

[0015] After depositing the silicon nitride of about 10-100A different thickness on a wafer, wet oxidation (for 900 degrees C and 100 minutes) was performed collectively, and the thickness before and behind oxidation was measured. If a silicon nitride loses oxidation resistance, in order that the oxidation kind which oxygen or ozone disassembles and produces may pass through a silicon nitride and may oxidize the silicon substrate of a substrate, the thickness after oxidation increases rapidly compared with oxidation before.

[0016] Drawing 3 is the related explanatory view of the thickness of the deposited silicon nitride, and the thickness of the oxidized coat. As shown in this drawing, when the substrate temperature in a deposition process is 800 degrees C, it is shown that the thickness of the coat with which the thickness of the deposited silicon nitride oxidized by about 90A increased rapidly, and the oxidation resistance of a silicon nitride was lost. Similarly, when the substrate temperature in a deposition process is 500 degrees C or 625 degrees C, it is shown that the thickness of the coat with which the thickness of the deposited silicon nitride oxidized by about 50A increased rapidly, and the oxidation resistance of a silicon nitride was lost.

[0017] When membrane formation temperature of a silicon nitride is made into 630 degrees C or less, at least about 50A of oxidation resistance with high thickness will be acquired from this fact and related

measurement.

[0018] Drawing 4 is the related explanatory view of the total pressure of a membrane formation ambient atmosphere, and a membrane formation rate. It turns out that the membrane formation rate of a silicon nitride will rise gradually if total pressure of the membrane formation ambient atmosphere of a silicon nitride is made high according to this drawing, and it will be saturated more than 10Torr extent if set especially to 50 or more Torrs.

[0019]

[Effect of the Invention] The place which can obtain the silicon nitride which has high oxidation resistance, consequently contributes to the improvement in the property of a semiconductor device and improvement in a throughput is large, without causing the fall of a membrane formation rate, and the increment in a by-product according to this invention, as explained above.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-249618

(43)公開日 平成7年(1995)9月26日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/31				
21/318		B 7352-4M		
			H 0 1 L 21/ 31	B

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-42182

(22)出願日 平成6年(1994)3月14日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(71)出願人 000237617

富士通ヴィエルエスアイ株式会社

愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1844番2

(72)発明者 蔵前 正樹

愛知県春日井市高蔵寺町二丁目1844番2

富士通ヴィエルエスアイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 柏谷 昭司 (外1名)

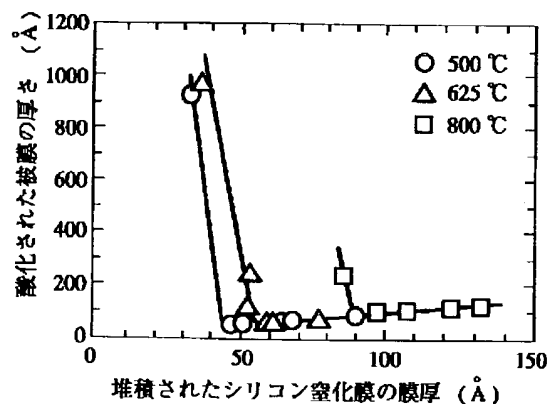
(54)【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57)【要約】

【目的】 半導体装置の製造方法に関し、耐酸化性の向上と高い成膜速度を両立させるシリコン窒化膜成膜方法を提供する。

【構成】 原料ガスにシランとアンモニアを用い、成膜温度を630℃以下、成膜圧力を10Torr以上で熱CVD法によってシリコン窒化膜を成膜する。この際、原料ガスのシランに代えて、ジシラン、トリシラン等の高次シランを用い、また、原料ガスのアンモニアに代えてヒドラジンまたはモノメチルシトラジン、トリメチルヒドラジン等のヒドラジンの誘導体を用いることができる。

堆積されたシリコン窒化膜の膜厚と  
酸化された被膜の厚さの関係説明図



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料ガスにシランとアンモニアを用い、成膜温度を630℃以下、成膜圧力を10Torr以上で熱CVD法によりシリコン窒化膜を成膜する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 原料ガスのシランに代えて、高次シランを用いることを特徴とする請求項1に記載された半導体装置の製造方法。

【請求項3】 原料ガスのアンモニアに代えて、ヒドラジンまたはその誘導体を用いることを特徴とする請求項1に記載された半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、化学気相成長法によりシリコン窒化膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法に関する。近年の半導体装置の製造工程においては、シリコン窒化膜の重要性が増大し、その高性能化が要求されている。

## 【0002】

【従来の技術】DRAMにおいて、熱CVDシリコン窒化膜の表面を薄く酸化した二層膜をキャパシタ絶縁膜として用いているため、シリコン窒化膜には、ポリシリコン等のキャパシタ下地電極まで酸素等の酸化種を通さない性質（耐酸化性）が必要とされている。

【0003】従来のシリコン窒化膜は、バッチ式成膜装置により成膜されており、バッチ間およびバッチ内の均一な膜厚分布を保つために、原料ガスとして塩化水素化シランとアンモニアを用い、圧力0.8Torr程度で成膜を行っている。しかし、耐酸化性を向上させるために成膜温度を低下させると、成膜速度が低下するとともに副生成物である塩化アンモニウムが成膜装置内壁等に付着する量が増え、成膜装置のクリーニング回数が増大し、極端な場合は塩化アンモニウムが配管を塞いでボンブダウンが生じ、スルーアットの悪化を招いていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】したがって、耐酸化性の向上と高い成膜速度を両立することができず、スルーアットの向上を図ることができないという問題が生じていた。本発明は、以上の点に鑑み、耐酸化性の向上と高い成膜速度を両立することができるシリコン窒化膜の成膜法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明にかかる半導体装置の製造方法においては、原料ガスにシランとアンモニアを用い、成膜温度を630℃以下、成膜圧力を10Torr以上で熱CVD法によりシリコン窒化膜を成膜する工程を採用した。

【0006】この場合、原料ガスのシランに代えて高次シランを用いることができ、原料ガスのアンモニアに代えてヒドラジンまたはその誘導体を用いることができ

る。

## 【0007】

【作用】本発明では、前記のように、原料ガスにシランとアンモニアを用い、成膜温度を630℃以下、成膜圧力を10Torr以上で熱CVD法によりシリコン窒化膜を成膜することにより、副生成物の増加および成膜温度の低下を招くことなく高い耐酸化性を有するシリコン窒化膜を得ることができる。

【0008】この場合、原料ガスのシランに代えて高次シランを用い、原料ガスのアンモニアに代えてヒドラジンまたはその誘導体を用いてもほぼ同様の効果を奏する。

## 【0009】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。図1は、本発明の半導体装置の製造方法を実施するための成膜装置の説明図である。この図において、1はベルジャー、2はガス導入管、3はガスシャワー、4は支持台、5はヒーター、6はウェーハ、7は排気管である。

【0010】本発明の半導体装置の製造方法を実施するための成膜装置は、ガス導入管2と排気管7を有するベルジャー1の内に、支持台4によってSiCを被覆したグラファイトからなるヒーター5を支持し、その上にウェーハ6を載置できるようになっており、このウェーハ6の上にSiCを被覆したグラファイトからなるガスシャワー3によって反応ガスを放射するようになっている。この成膜装置として、枚葉式減圧CVD装置を用いることができる。

【0011】この成膜装置を用いて、シリコン基板上に、成膜温度500℃、成膜圧力100Torrで、熱CVDシリコン窒化膜を堆積した。原料ガスを、シラン5sccm、アンモニア300sccmとしたときの成膜速度は約30Åで、従来のバッチ式成膜装置を用いた成膜方法による場合と同様の値である。

【0012】この実施例ではキャリアガスを用いていないが、窒素、水素もしくはアルゴン等をキャリアガスとして用いることができる。また、この実施例では、原料ガスとしてシランとアンモニアを用いたが、シランに代えてジシラン、トリシラン等の高次シラン、アンモニアに代えてヒドラジンもしくはモノメチルヒドラジン、ジメチルヒドラジン等のヒドラジンの誘導体を用いることもできる。

【0013】シランに代えてジシラン、トリシラン等の高次シランを用いた場合は、シランを用いた場合とほぼ同様の効果を生じ、アンモニアに代えてヒドラジンもしくはモノメチルヒドラジン、ジメチルヒドラジン等のヒドラジンの誘導体を用いた場合は、アンモニアを用いた場合とほぼ同様の効果を生じる。

【0014】図2は、基板温度と成膜速度の関係説明図である。この図によると、基板温度800℃程度から低下するにしたがって成膜速度が徐々に減少し、600℃

3

程度から低下すると成膜速度がやや急峻に減少するが、後述する必要な耐酸化性を得るための基板温度の条件から630℃以下であっても、応用分野にもよるが実用性を維持していることがわかる。

【0015】ウェーハ上に10～100Å程度の異なる膜厚のシリコン窒化膜を堆積した後に、一括してウェット酸化(900℃, 100分間)を行い、酸化前後の膜厚を測定した。シリコン窒化膜が耐酸化性を失うと、酸素、またはオゾン等が分解して生じる酸化種がシリコン窒化膜を通り抜けて、下地のシリコン基板を酸化してしまうために、酸化後の膜厚は酸化前に比べ急激に増加する。

【0016】図3は、堆積されたシリコン窒化膜の膜厚と酸化された被膜の厚さの関係説明図である。この図に示されるように、堆積工程における基板温度が800℃の場合は、堆積されたシリコン窒化膜の膜厚が90Å程度で、酸化された被膜の厚さが急激に増加しシリコン窒化膜の耐酸化性が失われたことを示している。同様に、堆積工程における基板温度が500℃あるいは625℃の場合は、堆積されたシリコン窒化膜の膜厚が50Å程度で酸化された被膜の厚さが急激に増加しシリコン窒化膜の耐酸化性が失われたことを示している。

【0017】この事実および関連する測定から、シリコン窒化膜の成膜温度を630℃以下にすると、膜厚が50Å程度でも高い耐酸化性が得られることになる。

【0018】図4は、成膜雰囲気気的全圧力と成膜速度の

4

関係説明図である。この図によると、シリコン窒化膜の成膜雰囲気気的全圧力を高くすると、シリコン窒化膜の成膜速度は徐々に上昇し、10Torr程度以上、特に50Torr以上になると飽和することがわかる。

【0019】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、成膜速度の低下および副生成物の増加を招くことなく、高い耐酸化性を有するシリコン窒化膜を得ることができ、その結果、半導体装置の特性の向上およびスループットの向上に寄与するところが大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の半導体装置の製造方法を実施するための成膜装置の説明図である。

【図2】基板温度と成膜速度の関係説明図である。

【図3】堆積されたシリコン窒化膜の膜厚と酸化された被膜の厚さの関係説明図である。

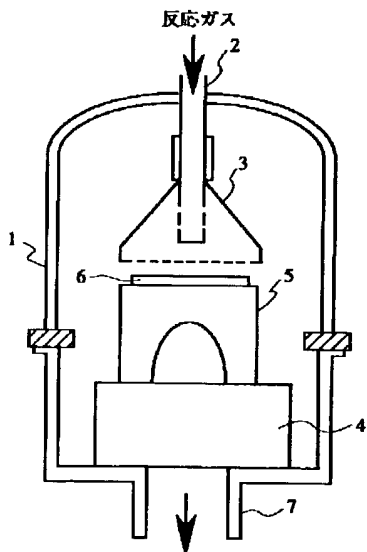
【図4】成膜雰囲気気的全圧力と成膜速度の関係説明図である。

【符号の説明】

- 1 ベルジャー
- 2 ガス導入管
- 3 ガスシャワー
- 4 支持台
- 5 ヒーター
- 6 ウェーハ
- 7 排気管

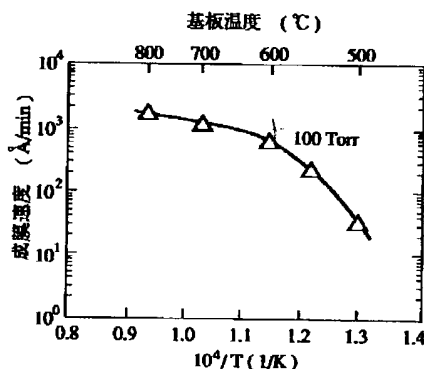
【図1】

本発明の半導体装置の製造方法を実施するための成膜装置の説明図



【図2】

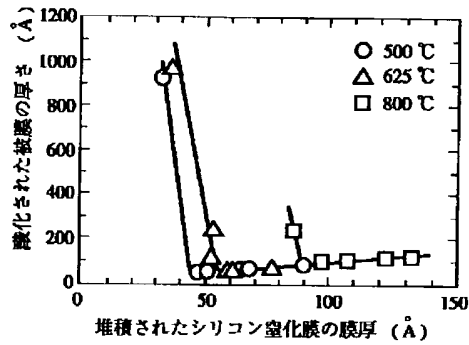
基板温度と成膜速度の関係説明図





【図3】

堆積されたシリコン窒化膜の膜厚と  
酸化された被膜の厚さの関係説明図



【図4】

成膜雰囲気的全圧力と成膜速度の関係説明図

